

PAT-NO: JP359089758A
DOCUMENT- JP 59089758 A
IDENTIFIER:

TITLE: PRODUCTION OF METALLIC MATRIX FOR REPRODUCTION OF
PLATE-LIKE BODY HAVING INFORMATION FOR RUGGEDNESS

PUBN-DATE: May 24, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
WATANABE, TAKESHI	
SUDO, RYOICHI	
OKUDAIRA, HIROAKI	
NAKAMURA, SHIGEMI	
MIWA, HIROAKI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HITACHI LTD N/A	

APPL-NO: JP57197480

APPL-DATE: November 12, 1982

INT-CL C23C003/02 , C25D007/00 , G11B003/70 , G11B007/26 ,
(IPC): G11B011/00

US-CL-CURRENT: 427/488 , 427/539 , 427/595

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a titled mattix which can transfer exactly the information pattern for suggedness of a recording disc in a method for forming a conductive base layer by electroless Ni and Co plating by using a UV curable resin for an object to be deposited and converting the same to hydrophilic resin by a plasma oxidation method.

CONSTITUTION: The surface of a UV curable resin which is a negative photoresist transferred thereon with the information pattern for ruggedness formed on the surface of a hard plate-like body is subjected to a hydrophilicity imparting treatment by a plasma oxidation method. The resin is then washed with a neutral or weakly alkaline detergent or the like and is then sensitized by activation, whereby the nucleus of the active metal is formed on the surface thereof. Ni or Co is plated by electroless plating on the surface thereof to form a conductive base layer for electroplating; further Ni is electroplated on said surface to form a metallic body. The metallic body is separated at the boundary from the activated surface mentioned above, whereby a matrix is obtd.

COPYRIGHT: (C)1984, JPO&Japio

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—89758

⑤Int. Cl.³
C 23 C 3/02
C 25 D 7/00
G 11 B 3/70
7/26
11/00

識別記号
1 0 1

庁内整理番号
7011—4K
7325—4K
A 7247—5D
7247—5D
7426—5D

⑬公開 昭和59年(1984)5月24日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭凹凸状情報を有する板状体の複製用金属母型の製法

株式会社日立製作所生産技術研究所内

⑯特 願 昭57—197480

⑰出 願 昭57(1982)11月12日

⑱発 明 者 渡辺猛志

横浜市戸塚区吉田町292番地株
式会社日立製作所生産技術研究
所内

⑲発 明 者 須藤亮一

横浜市戸塚区吉田町292番地株

⑲発 明 者 奥平弘明

横浜市戸塚区吉田町292番地株
式会社生産技術研究所生産技術
研究所内

⑳出 願 人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内1丁目5
番1号

㉑代 理 人 弁理士 薄田利幸

最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称 凹凸状情報を有する板状体の複製用金属母型の製法

2 特許請求の範囲

1 硬質板状体の表面に形成された凹凸状の情報パターンを転写した紫外線硬化性樹脂の表面をプラズマ酸化法によって親水化し、次にこれを洗浄した後、増感活性化してその表面に活性金属の核を形成し、次いで該活性化表面にほぼ室温でニッケル又はコバルトを無電解めっきして電解めっき用導電性基層となし、更に該電解めっき用導電性基層にニッケル電解めっきを行なって金属体を形成し、該金属体を上記活性化した表面との間の界面で分離して母型としたことを特徴とする凹凸状情報を有する板状体の複製用金属母型の製法。

2 特許請求の範囲第1項において、電解めっき用導電性基層の厚さを400 μ m～2000 μ mの間とし無電解めっき終了後洗浄し、被覆体を加熱乾燥処理することを特徴とする凹凸状情報を有する

板状体の複製用金属母型の製法。

3 発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は、ビデオディスクや光ディスクメモリ或は溝あり静電容量方式ビデオディスク用スタイラスの針先研磨皿等、凹凸情報を有する板状体の凹凸情報パターンを正確に複製するための金属母型の製法に関する。

〔従来技術〕

現在行なわれている凹凸状情報パターンの複製は、蓄音機用レコードの製作に用いられる技術とほぼ同様の複製技術をもって行なわれる。

即ち蓄音機用レコードの製作に用いられる複製方法は、振動切削針をもって、ニトロセルローズ、ラッカー面へ音溝を切削して、いわゆる凹凸状のパターンとして音声を記録し、この記録原版にニッケル被膜を被覆させて金属母型を作成し、この金属母型に適当な可塑性材料を圧鑄してレコード盤を製作するものである。

この複製技術と同様に、ビデオディスクや光

ディスクメモリ或は、溝あり静電容量方式ビデオディスク用スライタスの針先研磨皿等の凹凸状パターンの複製は、ガラス原盤上にホトリソグラフィー法によって凹凸状の情報パターンを形成し、これを適当な樹脂面に転写して記録原版を作成し、この記録原版にニッケル被膜を被着して金属母型を作り、この金属母型に適当な可塑性材料を圧鑄して、凹凸状の情報パターンを複製する。

通常、ニッケル被膜を被着するための前処理として、記録原版の表面を適当に活性化した後化学的還元法によって銀の薄膜を記録原版の表面に被着して導電性基層を形成し、次にこの基層上にニッケルを電気めつきして、適当な厚さにニッケル層を形成した後、この構体を銀層とラッカー基層の界面で分離して、金属母型が作られる。

この金属母型の製法では、通常、銀層表面を硬化するために、銀層表面にニッケルおよびまたはクロムを被着する必要がある。或は別の手

法として、銀層をエッチング除去して硬質なニッケル面を露出させることが行なわれていた。

このようにして金属母型表面の硬化工程が行なわれることにより、記録原版の凹凸状情報パターンを完全且つ忠実に再現することができず、原記録に対し若干の劣化をきたすという欠点があった。

この欠点を解決するために、銀層に代って、記録原版の表面にニッケル等の金属を蒸着し、導電性基層を形成することが考えられた。

しかしながらこの蒸着手法は、パターンの凹凸が小さい場合は効果があるが、深溝や深ビット或は高い突起を有する一般のパターンの場合は、深溝や深いビット及び高い突起の側面への金属膜の付着が少くなり、次工程の電気めつき中に断線を生じたりして、側面形状が不正確になり、やはり、記録原版の凹凸状情報パターンを完全且つ忠実に再現できないという欠点があった。

上述した従来の欠点は、ほぼ室温におけるニ

ッケル又はコバルトの無電解めつき法によって

電解めつき用導電性基層を形成することにより解消されることが現在知られている。

例えば特公昭49-47615号に開示されている手法を採用することができる。

しかしながらこの手法即ちほぼ室温におけるニッケル又はコバルトの無電解めつき法は、被着体がアルカリ性媒体によって侵され易い形態の合成樹脂質の正のホトレジスト材料である場合のみ有効であることから、被着体の親水化処理において、従来から知られているクロム酸を用いる親水化法を採用した場合、クロムが完全に洗浄除去された状態でないと無電解めつきが完全に行なえないという技術的な問題が存する。

特に微細パターン部分からのクロムの完全な除去は、不可能に近いので、この手法を使って記録原版上に導電性基層を形成するのは、不適当である。

又別の親水化処理として硝酸等の酸溶液浸漬による親水化処理を採用しても、その効果は不

十分であり、信頼性に乏しいという問題がある。

又上記無電解めつき法は、大きなめつき応力を生ずるため無電解めつき時或は、次工程の電解めつき時に、付着金属膜に割れを生じて剝離し、パターンあれが生じ易いという技術的な問題がある。

更に無電解めつき法によって形成した導電性基層を水中に保持しておくと、パターンあれが生じ易いという技術的な問題がある。

〔発明の目的〕

発明者等は、上記無電解めつき法の技術的な問題を解決するために、実験研究を重ねた結果、被着体を従来の正のホトレジスト材料に代って負のホトレジストと見做される紫外線硬化性樹脂を使用して、これをプラズマ酸化法によって親水化することによって、無電解めつきを完全に行なえるようにし、更に導電性基層の厚さや電解めつき後の後処理を適切に行なうことにより従来の技術的な問題点をことごとく解決することができた。

本発明の目的は、上述のようにして従来の技術的な問題点をなくし、正確に記録原版の凹凸状情報パターンを転写し得る複製用金属母型の製法を提供せんとするものである。

〔発明の概要〕

即ち本発明は、ガラス等の硬質板状体の表面に形成された凹凸状の情報パターンを転写した負のホトレジストである紫外線硬化性樹脂の表面をプラズマ酸化法によって親水化处理し、次にこれを中性洗剤もしくは弱アルカリ性洗剤等を用いて洗浄した後、増感活性化してその表面に活性金属の核を形成し、次いで該活性化表面にほぼ室温でニッケル又はコバルトを無電解めっきして電解めっき用導電性基層を作り、更に該電解めっき用導電性基層の表面にニッケル電解めっきを行なって金属体を形成し、該金属体を上記活性化した表面との間の界面で分離して金属母型としたことを特徴とする。

本発明を実施するに当たっては、電解めっき用導電性基層の厚さを $400\text{\AA} \sim 2000\text{\AA}$ の間の厚さ

処理時間 2 分～10 分程度である。

このようにしてプラズマ酸化処理後、中性洗剤もしくは、弱アルカリ性洗剤で洗浄し、次いで有効な増感活性化処理を行った後、その活性化された表面に活性金属の核を形成させる。

次いでこの活性化された表面にほぼ室温でニッケル又はコバルトを無電解めっきし、電解めっき用導電性基層を形成する。この時の電解めっき用導電性基層の厚さは、 $400\text{\AA} \sim 2000\text{\AA}$ である。

このようにして付着された電解めっき用導電性基層の付着金属膜を、加熱エアブローによって加熱乾燥した後、希硫酸溶液等によって表面酸化膜を除去する。

このようにして表面酸化膜を除去した電解めっき用導電性基層に、ニッケル電解めっきを行なって金属体を形成し、この金属体を上記活性化した表面との間の界面で、記録原版から分離し、金属母型が完成される。

以上の金属母型の製法において、負のホトレ

にして、無電解めっきのめっき応力による付着金属膜の剝離を防止すると共に、電解めっき時の導電性をよくし、その上無電解めっき後の被着体を加熱乾燥することによって被着体の付着を安定化させる態様をとることができる。又紫外線硬化樹脂としては、炭素・炭素二重結合を有する有機材料を使用することができる。

〔発明の実施例〕

以下本発明の一実施例について詳細に説明する。先ずガラス原盤上にホトリソグラフィ法により凹凸状の情報パターンを形成し、これを紫外線硬化樹脂面に転写して、記録原版を成形する。

次にこの記録原版をプラズマ酸化法によって被着体の親水化处理を行う。このプラズマ酸化法は、専用のプラズマ酸化装置を使用するか或は、RFスパッタ装置を転用して行なうことができる。

この時のプラズマ酸化法の条件としては、酸素分圧を $0.2 \sim 0.8 T_{orr}$ 、RF パワー $50 \sim 200W$ 、

ジストである紫外線硬化性樹脂を使用して、記録原版を作成し、これをプラズマ酸化法によって被着体の親水化を行なうことにより、微細なパターンであっても無電解めっきが確実に行なえることが確認された。

又このプラズマ酸化処理の条件として、酸素分圧を $0.2 T_{orr}$ 、RF パワー $50W$ 、処理時間約 2 分間として行なった結果、この条件以下では、有効な親水処理が行なえないことが確認され、上記各条件以上でなければならないことが究明された。又酸素分圧を $0.8 T_{orr}$ 、RF パワー $200W$ 、処理時間を約 10 分以上にした結果、記録原版上のパターンを損うことが確認され、結局プラズマ酸化処理としては、酸素分圧を $0.2 \sim 0.8 T_{orr}$ 、RF パワー $50 \sim 200W$ 、処理時間 2 分～10 分が最適であることが確認された。

又無電解めっきの厚さは、無電解めっき時、及び後工程の電解めっき時において、付着金属膜の剝離が発生しない限度厚さは 2000\AA であることが確認された。又一方において、電解めっき

時の導電性は、 400\AA の厚さが必要であることが確認され、結局無電解めっきの厚さとしては、 $400\text{\AA} \sim 2000\text{\AA}$ が最適であることが解った。

又無電解めっき法によって形成した付着金属膜を一度加熱乾燥したところ、パターンに対し正確に密着した導電膜が得られ、パターンのあれも生ずることなく非常に効果的であることが解った。

以下本発明を実施例により説明する。

実施例 1

ガラス原盤に、半径 3cm の位置から 14cm の位置まで深さ $5\mu\text{m}$ 、幅 $3\mu\text{m}$ の溝を $10\mu\text{m}$ ピッチで螺旋状に刻んだパターンを、大日本インキ化学社製の紫外線硬化樹脂 HDS-1 を用い、アクリル基板担体上に転写せしめた。これを酸素プラズマ法によって親水化した。この時の処理条件は、酸素分圧 $0.2 \sim 0.4 T_{orr}$ 、RF パワー $50 \sim 100\text{W}$ 、処理時間 $2 \sim 10$ 分の間で行なった。酸素プラズマ処理後、弱アルカリ性洗剤で洗浄し、塩化増感溶液への浸漬、及び塩化パラジウム活性

化溶液への浸漬を行なった。次に室温用ニッケル燐素型無電解めっき浴に浸漬して電解めっき用導電性基層を形成した。これに用いためっき浴は、シブレイ社製のニボジット PM980 であり、液温 25°C で 4 分間処理し、膜厚さ約 1000\AA を付着した。その後水中で水洗いした後引上げ、ヘヤドライヤを用いて乾燥した。この時の内外周間のパターンの抵抗は、約 50Ω であった。これを 5% 硫酸水溶液に浸漬し、表面酸化膜を除去した後、スルファミン酸ニッケル浴で電解ニッケルめっきを行なった。浴温 30°C 、 $\text{pH} 4.0$ 、初期電流密度 $0.1\text{A}/\text{dm}^2$ の条件で、 0.25mm までニッケルを付着させた。樹脂面からニッケル面を分離し、溝形状を観察したところ、ガラス原盤溝形状に正確に対応する溝が得られていた。

実施例 2

ガラス基板に半径 3cm の位置から 14cm の位置まで情報ビット及びガイド溝を形成した光ディスクビデオレコード原盤から、実施例 1 と同一の紫外線硬化樹脂を用いて、ガラス基板担体上

に情報パターンを転写させた。これに実験例 1 と同様に親水化処理、増感処理、活性化処理を行なった。次に室温用無電解コバルトめっき浴（液温 30°C ）に 3 分間浸漬して膜厚さ約 600\AA を付着した。室温用無電解めっき浴の組成は以下の通りである。

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$12\text{g}/\ell$
$\text{C}_6\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$9.1\text{g}/\ell$
NH_4OH (58wt % 液)	$1.3\text{cc}/\ell$
$(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$	$0.3\text{g}/\ell$

無電解めっき法で形成した導電性基層は、実験例 1 と同様に乾燥させた。パターンの内外周間の抵抗は約 100Ω であった。次に実験例 1 と同様に電解めっきを行ない、樹脂面からコバルト面を分離し、情報パターン形状を観察したところガラス原盤の情報パターン形状に正確に対応した情報パターンが得られていた。

〔発明の効果〕

以上詳述した通り本発明の凹凸状情報を有する板状体の複製用金属母型の製法によれば、負

のホトレジストである紫外線硬化性樹脂を記録原版として使用し、これにプラズマ酸化法による被着体の親水化処理を行なうようにしたのでたとえ微細パターンであっても、無電解めっきが完全に行なうことができ、電解めっき用導電性基層を確実に形成させることができる。又この電解めっき用導電性基層を加熱乾燥させることにより、パターンに正確に密着した導電膜が得られ、又その付着厚さを $400\text{\AA} \sim 2000\text{\AA}$ にすることにより、無電解めっきをする際に発生するめっき応力による剥離が防止され、パターンあれののない良好なめっきを可能にした。

このようにして良好な電解めっき用導電性基層上に電解めっきを行なうことによって原盤のパターンと完全に且つ忠実に対応した金属母型を得ることができた。

第1頁の続き

⑦発 明 者 中村成身
横浜市戸塚区吉田町292番地株
式会社日立製作所生産技術研究
所内

⑧発 明 者 三輪広明
横浜市戸塚区吉田町292番地株
式会社日立製作所生産技術研究
所内